

КАЗАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени В.И.УЛЬЯНОВА-ЛЕНИНА

ВОПРОСЫ И МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
К СИНТЕЗАМ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

КАЗАНЬ – 2006

Составители: Р.Р.Амиров, С.С.Бабкина, Г.А.Боос, Т.И.Бычкова,
Ф.В.Девятов, Н.Л.Кузьмина, З.М.Латыпов,
З.А.Сапрыкова, Н.А.Улахович, Р.Г.Фицева,
В.В.Чевела

Редактор: профессор Ю.И.Сальников

1. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ПО ОБЩИМ ПРИНЦИПАМ СИНТЕЗА НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

1.1. Различные принципы классификации методов неорганического синтеза. Особенности применения методов синтеза неорганических веществ по условиям их проведения.

1.2. Почему в ряде случаев нельзя использовать воду в качестве растворителя, какие осложнения при этом могут возникнуть?

1.3. Дайте количественную оценку окислительно-восстановительных свойств воды. Приведите примеры и напишите соответствующие уравнения реакций.

1.4. Почему соли железа(II) сравнительно устойчивы на воздухе в кислом растворе, но при подщелачивании такого раствора идет быстрое их окисление?

1.5. Почему при проведении синтеза многих веществ необходимо строго соблюдать стехиометрическое соотношение реагентов? Что может быть в случае избытка одного из реагентов?

1.6. Какие меры необходимо предпринять для количественного выделения продукта синтеза из раствора?

1.7. Какую роль играет гидролиз при синтезе труднорастворимых веществ (например, сульфидов или карбонатов поливалентных металлов)?

1.8. Какие условия проведения реакций необходимо соблюдать при синтезе труднорастворимых гидроксидов металлов?

1.9. Условия получения крупнокристаллических осадков.

1.10. Какие факторы необходимо учитывать при подборе промывной жидкости? Что можно использовать при промывании осадков CdCO_3 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$?

1.11. Способы осушки неводных растворителей. При синтезе каких соединений используются неводные растворители?

1.12. Особенности протекания реакций в твердой фазе. От чего зависит скорость протекания таких реакций?

1.13. Принципы подбора осушителей для газов. Почему нельзя использовать для сушки хлороводорода оксиды кальция или магния, а для сушки иодоводорода концентрированную серную кислоту? Чем можно сушить указанные вещества?

1.14. Почему реакции термического разложения твердых веществ в отличие от реакций взаимодействия двух твердых веществ идут с боль-

шой скоростью?

1.15. Почему безводные хлориды алюминия, железа и ряда других металлов получают взаимодействием металла с хлором, а не с соляной кислотой?

1.16. Почему при синтезах комплексных соединений, в которых лигандами являются молекулы аммиака, берется многократный избыток аммиака по сравнению со стехиометрическим соотношением? Что получится, если избыток аммиака невелик?

1.17. Для получения кристаллогидрата соли металла средней активности используется реакция взаимодействия металла с раствором кислоты. Какое из реагирующих веществ следует взять в избытке и почему?

2. ВОПРОСЫ ПО ТЕХНИКЕ БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ СИНТЕЗАХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

2.1. В каких случаях синтез проводится под тягой? Когда необходимо опускать стекло вытяжного шкафа?

2.2. В каких случаях нагревание производится на водяной бане, а в каких - газовой горелкой? Когда можно нагревать водяную баню горелкой, а когда только электронагревателем?

2.3. Какие вещества и почему нельзя сушить в сушильном шкафу? Как их можно сушить?

2.4. Какие правила необходимо соблюдать при сплавлении или нагревании веществ в муфельной печи? Когда можно сплавлять на горелке и как правильно это сделать?

2.5. Для синтеза необходимо измельчить едкую щелочь и взять определенное количество ее. Какие правила соблюдать при измельчении, когда отвесить нужное количество - до или после измельчения? Как взвешивать едкие вещества?

2.6. Как правильно приготовить разбавленные растворы кислот, в том числе серной кислоты? Почему в последнем случае нельзя пользоваться обычными склянками?

2.7. Как следует работать, если в синтезе используются фториды?

2.8. При синтезе используется жидкий бром. Каковы правила работы с ним? Какие средства защиты должны быть заранее приготовлены?

2.9. Для сильного охлаждения веществ используют жидкий азот. Каковы правила обращения с ним?

2.10. Для осушки газа нужно использовать фосфорный ангидрид, помещаемый в трубку на стеклянной вате (почему?). Какие меры предосторожности необходимы при заполнении осушительной трубки? Что делать с этой трубкой по окончании работы?

2.11. Какие вещества можно взвешивать на листе бумаги (лучше кальки), а какие - на часовом стекле или в стеклянном стакане, бюксе? Какие вещества нельзя брать металлическим шпателем?

2.12. Каковы меры предосторожности при работе с металлической ртутью? С ее соединениями? Как собирать пролитую ртуть?

2.13. С какими веществами ни в коем случае не должны соприкасаться перманганат калия, хлорат калия и другие соли кислородных кислот галогенов?

2.14. Какие меры предосторожности необходимы при использовании уменьшенного давления (отсасывание на воронке Бюхнера, перегонка под уменьшенным давлением)?

2.15. Вещество получается путем восстановления водородом при нагревании. Какие правила безопасности необходимо соблюдать при этой работе?

2.16. При синтезе металл растворяется в кислоте с выделением водорода. Какие меры предосторожности необходимы при этом? А какие, если выделяются оксиды азота?

2.17. Газ получается в приборе и затем сушится концентрированной серной кислотой. Что может случиться при уменьшении давления в приборе и что необходимо сделать чтобы исключить возможность засасывания кислоты в прибор?

2.18. Каковы правила при работе с фосфором? Как погасить горящий фосфор? Чем обработать после этого посуду и все, на что мог попасть горящий фосфор?

2.19. Как работать с сероводородом? Какое свойство делает его особенно опасным?

2.20. Какие правила следует соблюдать при сборке прибора, когда синтез связан с пропусканьем газа? Что может произойти, если газ интенсивно поглощается раствором (например, CO_2 щелочью), и как воспрепятствовать засасыванию раствора в промывные склянки или прибор для получения газа?

2.21. Почему при получении жидкого аммиака (или сжигании другого газа) категорически запрещается закрывать пробкой сосуд, где охлаждается газ? Чем и как его можно прикрыть?

2.22. При синтезе необходимо нагревать раствор с осадком. Как это правильно сделать? Как следует перемешивать осадок?

2.23. Какие правила необходимо соблюдать при использовании механических мешалок? Как правильно включать мешалку?

2.24. В каких случаях категорически запрещается концентрировать раствор, упаривая его в чашке на горелке?

2.25. При работе используется металлический натрий. Каковы меры предосторожности при работе с натрием? Как следует подготовить его перед внесением в прибор? Что делать с остатками натрия?

2.26. Синтезированное вещество требуется промыть спиртом и эфиром. Какие меры предосторожности должны при этом соблюдаться?

2.27. Какие правила следует соблюдать при проведении электролиза?

2.28. Часто в синтезах используются органические растворители. Какие правила следует соблюдать, чтобы избежать несчастных случаев?

2.29. Каковы правила первой помощи при термическом ожоге?

2.30. Что следует делать при попадании на кожу концентрированной кислоты или щелочи? Почему при попадании на кожу большого количества концентрированной серной кислоты ее нельзя сразу смывать водой? Что нужно сделать сначала?

2.31. Каковы правила первой помощи при ожоге кислотой? Щелочью? Бромом? Горящим фосфором?

2.32. Что делать при попадании растворов на лицо?

2.33. Как правильно промывать глаза при попадании брызг раствора или крупинок твердого вещества? Чем промывают глаза?

3. СИНТЕЗ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ВОДНОГО РАСТВОРА С ГАЗОМ

3.1. ИОДИД МЕДИ(I)

Работу следует проводить при искусственном освещении, оберегая препарат от дневного света. Раствор, содержащий 0,528 молей $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в 300 мл воды, насытить сернистым газом, добавляя небольшими порциями при перемешивании 87 г иодида калия в виде 50%-ного раствора. Сернистый газ пропускать до тех пор пока раствор не обесцветится, а осадок не побелеет. Какую роль в этом процессе выполняет сернистый газ? Образовавшийся осадок отсосать на воронке

Бюхнера и промыть до полного удаления сульфат-ионов. Как это проверить? Промытый осадок высушить в эксикаторе над прокаленным хлоридом кальция или в фарфоровой чашке при температуре не выше 50°C при перемешивании.

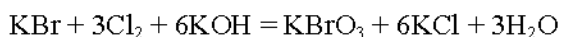
Рассчитать процент выхода продукта от теоретически рассчитанного.

3.2. ВИСМУТАТ НАТРИЯ

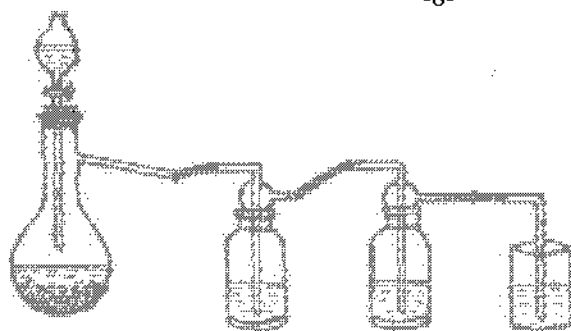
Нитрат висмута и гидроксид натрия берут в отношении молей 1:12. Готовят 35%-ный раствор нитрата висмута в 5%-ной азотной кислоте. К полученному раствору небольшими порциями при перемешивании добавить 40%-ный раствор гидроксида натрия до полного осаждения ионов Bi(III). Как проверить полноту осаждения? Образовавшийся осадок (каков его состав?) отделить на стеклянном фильтре, промыть водой и перенести в стакан. Через оставшуюся часть 40%-ного раствора гидроксида натрия пропустить сильную струю хлора в течение 15-20 минут. Что образуется в растворе? Раствор нагреть до кипения, не прекращая пропускание хлора, затем прилить к полученному ранее осадку, нагреть смесь и еще некоторое время пропускать хлор. Что наблюдается? Полученный осадок промыть методом декантаций, затем на фильтре до полного удаления хлорид-ионов, высушить при 100-150°C в сушильном шкафу, взвесить и перенести в сухую чистую пробирку с заранее подобранной пробкой. Рассчитать процент выхода продукта от теоретически возможного.

3.3. БРОМАТ КАЛИЯ

Приготовить 10%-ный раствор бромида калия, добавить к нему трехкратное, относительно вычисленного по уравнению реакции, количество твердого гидроксида калия (каковы правила его взвешивания?)



и пропустить в течение 20-25 мин ток очищенного хлора (см. рисунок).



От каких примесей в данном случае очищают хлор? Почему рекомендуется брать избыток щелочи? Окончание насыщения определить следующим образом. Пробу раствора (10 мл) разбавить 10 мл H_2O и прокипятить до полного удаления хлора (иодкрахмальная бумажка не должна синеть в парах жидкости) и добавить каплю раствора фенолфталеина. При полном насыщении хлором проба раствора не должна окрашиваться в красный цвет. Выпавшие кристаллы отделить от маточного раствора, пользуясь стеклянным фильтром. Если кристаллы имеют слабую окраску, их необходимо промыть 1-2%-ным раствором гидроксида калия. За счет какой химической реакции окраска при этом исчезает? Высушить кристаллы при $80-85^\circ\text{C}$ или при комнатной температуре на воздухе, взвесить и перенести в чистую сухую пробирку с заранее подобранной пробкой.

Рассчитать процент выхода продукта от теоретически рассчитанного.

3.4. ТЕТРАИОДОГИДРАГИРАТ(II) МЕДИ(I)

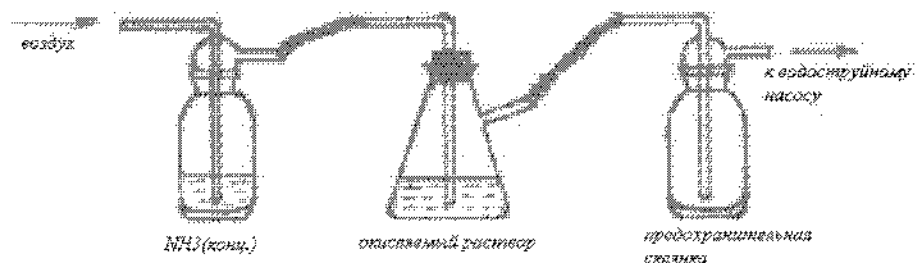
Приготовить 0,4 М раствор иодида калия и 0,2 М раствор нитрата ртути(II), взятых в соотношении молей 4:1. Учесть при этом легкую гидролизуемость растворенных солей ртути(II). Слить при постоянном перемешивании раствор нитрата ртути и половину приготовленного раствора иодида калия. Образовавшийся осадок (каков его состав и цвет?) отфильтровать, промыть на фильтре холодной водой, затем перенести в стакан и добавить к нему вторую половину приготовленного раствора иодида калия. Чем объяснить наблюдаемое при этом растворение осадка? К полученному раствору прилить рассчитанное количество 1 М раствора сульфата меди. Что наблюдается? В образовавшуюся

смесь пропустить ток сернистого газа. Как получить сернистый газ? Какова роль сернистого газа в этом процессе? Что наблюдается при пропускании сернистого газа? Вновь выделившийся осадок (каков его состав и цвет?) отфильтровать, промыть водой, высушить в сушильном шкафу при температуре 60°C и взвесить. Полученное вещество поместить в сухую пробирку с заранее подобранной пробкой.

Рассчитать процент выхода продукта от теоретически рассчитанного.

3.5. ХЛОРИД ГЕКСААММИНКОБАЛЬТА(III)

Приготовить смесь хлорида кобальта(II), хлорида аммония и воды в соотношении молей 1:3:18. Смесь встряхивать до растворения большей части солей, добавить к ней равный объем 25%-ного раствора аммиака и активированного угля (примерно 0,025 массы исходного хлорида аммония) и пропустить (см. рисунок) сильную струю воздуха до изменения окраски раствора (желто-бурой).



Что при этом происходит? Можно ли пропускание воздуха заменить какой-либо другой операцией? Для чего необходим активированный уголь?

После окончания реакции осадок отделить на воронке Бюхнера, снять с фильтра и обработать его при нагревании на плитке 0,2 н раствором хлороводородной кислоты до полного растворения кристаллов. Затем отделить уголь, фильтруя смесь в горячем виде. Кристаллы комплекса из фильтрата осадить добавлением к нему равного объема концентрированной хлороводородной кислоты (какова ее роль?) и медленным охлаждением смеси до 0°C . Полученные кристаллы отделить, промыть на фильтре последовательно 60%- и 96%-ным раствором спирта, высушить при температуре не выше 100°C (почему 100°C ?), взвесить и поместить в сухую пробирку с заранее подобранной пробкой.

Рассчитать процент выхода продукта от теоретически рассчитанного.

3.6. ГЕКСАНИТРОКОБАЛЬТАТ(III) НАТРИЯ

Приготовить насыщенные при комнатной температуре растворы хлорида кобальта(II) и нитрита натрия взять их в отношении молей 1:10 и нагреть до температуры 40-50 °С, слить их и к полученному раствору при постоянном перемешивании небольшими порциями добавить 50%-ный раствор уксусной кислоты, объем которой должен быть равен объему раствора хлорида кобальта. Через образовавшуюся смесь в течение 30-40 минут пропустить сильный ток воздуха.

Что при этом происходит? После пропускания воздуха к смеси прилить при перемешивании тонкой струйкой равный объем 96%-ного раствора этилового спирта (зачем?). Выпавшие кристаллы отсосать, промыть спиртом, затем эфиром, высушить на воздухе и взвесить.

Рассчитать процент выхода продукта от теоретически рассчитанного.

4. СИНТЕЗ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ВОДНОГО РАСТВОРА С ТВЕРДЫМ ВЕЩЕСТВОМ

4.1. ХЛОРОВОДОРОДНАЯ КИСЛОТА

В колбу Вюрца помещают твердый хлорид натрия. К нему по каплям добавляют концентрированную серную кислоту из капельной воронки. Образующийся хлороводород через предохранительную склянку пропускают для поглощения в стакан с дистиллированной водой объемом около 100 мл. Во избежание загрязнения продукта на конец газоотводной трубки надевается стеклянная воронка, которая погружается в жидкость на глубину 0,5 см. В случае разогревания образующегося раствора стакан с содержимым охлаждают. Чтобы получить раствор соляной кислоты с плотностью 1,04-1,06 г/см³, хлороводород пропускают примерно в течение 1 ч. Из указанного раствора можно получить кислоту азеотропного состава. Для этого собирают прибор для перегонки жидкостей. Перегонную колбу заполняют на 1/2 ее объема раствором соляной кислоты с требуемой плотностью и помещают несколько кусочков пористого материала. Сверху в колбу на шпифе вставляется насадка с боковым отводом, в которую вставляется термо

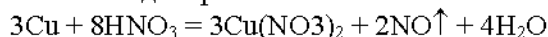
метр на шпифе таким образом, чтобы шарик со ртутью находился чуть ниже бокового отвода и полностью омывался парами. К боковому отводу насадки присоединяется холодильник Либиха, соединенный с приемником посредством аллонжа - паука. Перегонную колбу нагревают так, чтобы перегонка происходила постепенно. При интенсивной перегонке в колбе создается повышенное давление и измеряемая температура не соответствует температуре кипения отгоняемой фракции. При перегонке чистого вещества температура кипения остается постоянной в течение всего процесса, тогда как в случае перегонки смеси температура повышается. Кислоту в колбе нагревают до кипения, отмечают начальную температуру кипения кислоты. Поворотом аллонжа -паука меняют приемник при температуре 108°C и отгоняют в него 50-60 мл жидкости. Измеряют плотность полученного раствора, находят по справочнику соответствующую концентрацию кислоты и сравнивают с концентрацией азеотропной смеси.

4.2. НИТРАТ СВИНЦА

15 г оксида свинца(II) помещают в фарфоровую чашку. Постоянно помешивая, добавляют 25%-ный раствор азотной кислоты, взятый в полуторном избытке. Если реакция протекает медленно, смесь нагревают на водяной бане. После окончания реакции раствор упаривают до начала кристаллизации и охлаждают. Выпавшие кристаллы отделяют на воронке Бюхнера, промывают небольшим количеством воды, высушивают при 100°C. Взвешивают полученный продукт и переносят в сухую пробирку с пробкой. Вычисляют выход продукта в процентах от теоретически возможного.

4.3. НИТРАТ МЕДИ(II) ТРИГИДРАТ

Кристаллогидрат нитрата меди можно получить при растворении металлической меди в разбавленной азотной кислоте:



Медь берется в виде медных стружек, проволоки или опилок. 30%-ный раствор азотной кислоты готовится из более концентрированного раствора азотной кислоты, имеющегося в лаборатории. Определяется ареометром плотность последнего и его массовая доля по справочным таблицам делаются расчеты, которые записываются в отчет. Для син-

теза следует взять полуторный избыток 30%-ной азотной кислоты по отношению к рассчитанному по уравнению реакции.

Работу выполняют в вытяжном шкафу.

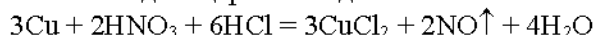
В фарфоровую чашку помещают 3 г взвешенной на технико-химических весах металлической меди. К меди постепенно добавляют 34 мл 30%-ной азотной кислоты. После прибавления всей кислоты раствор нагревают на водяной бане до окончания реакции - до окончания выделения бурых паров оксидов азота. Раствор охлаждают, добавляют небольшое количество воды (5-6 мл), раствор перемешивают, фильтруют (какой фильтр?), фильтрат упаривают на водяной бане при 60-70°C до начала кристаллизации и охлаждают. Выпавшие кристаллы быстро отделяют на воронке Бюхнера, промывают на фильтре очень небольшим количеством охлажденной воды, сушат между листами фильтровальной бумаги и немедленно переносят в сухую, чистую заранее взвешенную пробирку лучше с притертой пробкой.

Упариванием маточного раствора можно получить еще некоторое количество менее чистого препарата.

Вычисляют выход продукта в процентах от теоретически возможного. Исследуют свойства тригидрата нитрата меди(II).

4.4. ХЛОРИД МЕДИ(II) ДИГИДРАТ

Кристаллогидрат хлорида меди(II) можно получить растворением металлической меди в царской водке:



Чтобы получить достаточное для исследования свойств количество хлорида меди(II), необходимо 3 г медных стружек или медной проволоки. Количества соляной и азотной кислот рассчитывают исходя из уравнения реакции. Для связывания окисленной меди в соль рекомендуется взять небольшой (6%-ный) избыток 20%-ной хлороводородной кислоты. Избыток азотной кислоты составляет 20% от теоретически рассчитанного.

Синтез выполняется в вытяжном шкафу. В фарфоровую чашку наливают 16 мл 20%-ного раствора хлороводородной кислоты, 2,6 мл азотной кислоты плотностью 1,4 г/мл. Аккуратно перемешивают смесь стеклянной палочкой. Объемы кислот должны быть подтверждены расчетами и представлены в отчете. В смесь осторожно вносят 3 г меди. Смесь нагревают на водяной бане. Сначала реакция идет бурно, затем

медленнее.

Если реакция замедляется из-за образования в реакционной смеси твердого осадка соли, следует осторожно добавить в эту смесь немного воды. По окончании реакции раствор фильтруют, фильтрат упаривают на водяной бане до 1/3 объема и охлаждают. Выпавшие кристаллы отделяют на воронке Бюхнера и затем растворяют в воде. Раствор снова упаривают до появления тонкой кристаллической пленки и охлаждают. Кристаллы $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ хорошо отсасывают на воронке Бюхнера, промывают небольшими порциями охлажденного спирта и сушат. Сушить можно между листами фильтровальной бумаги или рассыпав тонким слоем на стеклянной пластинке при 30°C , изредка перемешивая. Когда зеленые кристаллы станут зеленовато-голубыми, температуру повышают до 50°C и сушат при этой температуре до тех пор, пока кристаллы перестанут прилипать к стеклянной палочке. Внимательно следят за процессом сушки. Длительное нагревание может повести к побурению препарата. Полученное вещество взвешивают и переносят в сухую чистую пробирку с пробкой. Вычисляют выход продукта в процентах от теоретически рассчитанного. Исследуют свойства полученной соли.

4.5. ХЛОРИД МАРГАНЦА(II) ТЕТРАГИДРАТ

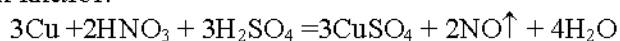
Препарат можно получить при действии концентрированной хлороводородной (соляной) кислоты на диоксид марганца(IV). Реакцию проводят в вытяжном шкафу.

В фарфоровую чашку помещают 12 г диоксида марганца и 193 мл концентрированной хлороводородной кислоты (двухкратное относительно вычисленного количество вследствие летучести кислоты). Расчеты, самостоятельно выполненные, привести в отчете по синтезу. Смесь нагревают на песчаной бане. После окончания реакции полученный раствор отфильтровывают от примесей на воронке Шотта. Раствор должен быть кислым ($\text{pH} \approx 1$). В противном случае раствор подкисляют хлороводородной кислотой и упаривают на водяной бане до появления тонкой пленки кристаллов на поверхности жидкости. Чашку с раствором охлаждают, выпавшие кристаллы отделяют от маточного раствора на воронке Бюхнера. Если кристаллы получились грязно-желтые, очистить их можно, промыв небольшим количеством спирта. Кристаллы отжимают между листами фильтровальной бумаги, сушат непродолжи

тельное время в эксикаторе над концентрированной серной кислотой. Высушенные кристаллы взвешивают, помещают в пробирку с заранее подобранной пробкой. Вычисляют выход продукта в процентах от теоретически рассчитанного по уравнению реакции. Исследуют свойства соли.

4.6. СУЛЬФАТ МЕДИ(II) ПЕНТАГИДРАТ

Препарат можно получить растворением меди в смеси серной и азотной кислот.



Количества серной и азотной кислот вычисляют в предположении, что азотная кислота идет на окисление меди, серная - на солеобразование. Почему в этом случае можно допустить такую схему протекания реакции? Серную кислоту берут с 10%-ным избытком, азотную - с 50%-ным избытком относительно вычисленных по уравнению реакции количеств.

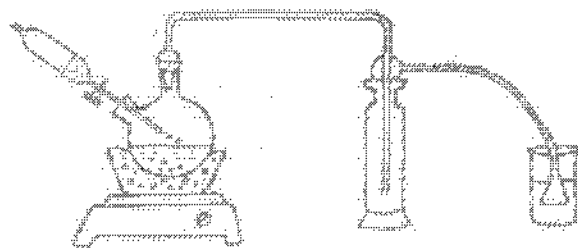
Работу выполняют в вытяжном шкафу. 3 г меди и вычисленный объем концентрированной серной кислоты помещают в фарфоровую чашку. Смесь нагревают на песчаной бане до температуры примерно 70-80°C и добавляют осторожно, небольшими порциями (прикапывают) концентрированную азотную кислоту. Нет ли опасности загрязнения конечного продукта примесью нитрата меди? Как избежать такого загрязнения? Если реакция замедляется вследствие образования на поверхности сульфата меди или оксида меди, к реакционной смеси (осторожно!) добавляют небольшое количество воды. После окончания реакции (как определить ее конец?) добавляют примерно половинное по объему всей смеси количество воды и раствор в случае необходимости фильтруют. Какой выбирают фильтр? Профильтрованный раствор упаривают на водяной бане до появления тонкой пленки кристаллов на поверхности и медленно охлаждают. Можно оставить кристаллизаться до следующего дня.

Выпавшие кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера, промывают небольшим количеством ледяной воды. Для получения препарата х.ч. проводят 2-3 перекристаллизации. Для этого полученные кристаллы отдельно растворяют в горячей воде (6 мл воды на 4 г соли), фильтруют, фильтрат упаривают до образования пленки кристаллов и охлаждают. Кристаллы отделяют на воронке Бюхнера, сушат между листами

фильтровальной бумаги, взвешивают и переносят в чистую сухую пробирку с пробкой. Вычисляют выход продукта в % от теоретически рассчитанного. Исследуют свойства полученного вещества.

Многократная перекристаллизация не освобождает сульфат меди от железа. От железа медный купорос очищают химическим путем, осаждая железо в виде гидроксида железа(III) с помощью гидроксида натрия и перекиси водорода.

Синтез препарата рекомендуется проводить в приборе, изображенном на рисунке.



4.7. СУЛЬФАТ ЦИНКА ГЕПТАГИДРАТ

В стакан или колбу помещают 4 г гранулированного цинка и приливают 57 мл 10%-ной серной кислоты. Этот объем кислоты соответствует 2%-ному избытку ее по сравнению с вычисленным по уравнению реакции. В отчете привести уравнение реакции, вычисления объема 10%-ной кислоты и расчеты, связанные с приготовлением 10%-ного раствора из концентрированного раствора серной кислоты, имеющейся в лаборатории. Для ускорения реакции взаимодействия цинка с серной кислотой в раствор добавляют несколько капель раствора сульфата меди. Стакан закрывают часовым стеклом (с какой целью) и слегка нагревают. После окончания реакции раствор профильтровывают в фарфоровую чашку, упаривают примерно до 1/3 первоначального объема и оставляют для кристаллизации. Полученные кристаллы отделяют на воронке Бюхнера и сушат между листами фильтровальной бумаги, переносят в сухую заранее взвешенную пробирку с пробкой. Вычисляют выход продукта в процентах от теоретически рассчитанного. Исследуют свойства вещества.

Для получения сульфата цинка целесообразно перерабатывать отработанные растворы из аппарата Киппа при получении водорода из

серной кислоты и цинка.

4.8. НИТРАТ ЖЕЛЕЗА(III) НОНАГИДРАТ

Препарат можно получить при действии разбавленной азотной кислоты на металлическое железо:



Основное оборудование, необходимое для работы: трехгорлая колба, шариковый холодильник, три поглотительные склянки, водоструйный насос, зажим Мора (или другой).

Выход $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ вполне достаточен для исследования свойств и проведения всех необходимых реакций, если взять 15 г мелкораздробленного железа (в виде мелких железных стружек, опилок, небольших не хромированных гвоздей и т.п.).

В боковое горло реакционной колбы вставляют обратный холодильник. Холодильник соединяют с помощью трубок и шлангов с тремя поглотительными склянками и далее с водоструйным насосом. В две поглотительные склянки наливают по 15 мл концентрированной азотной кислоты. Поглотительная склянка перед водоструйным насосом пустая. Через вертикальное горло реакционной колбы опускают стеклянную трубку для подачи воздуха так, чтобы она доходила почти до уровня жидкости. (Стеклянную трубку можно вставить и в боковое горло колбы). В реакционную колбу, помещенную на водяную баню, наливают 30 мл воды, 82 мл азотной кислоты плотностью 1,35 г/мл. Кислоту берут в избытке относительно рассчитанного. Раствор азотной кислоты нагревают до 40-50°C, включают слабо действующий водоструйный насос и небольшими порциями вносят железо. Если реакция протекает бурно, нагрев смеси уменьшают. Реакция идет примерно 1,5-2 часа, в течение этого времени прибавляют 15 г железа. Выделяющиеся оксиды азота просасываются через азотную кислоту в поглотительных склянках, растворяются в ней, при этом объем кислоты значительно увеличивается. Когда жидкость в поглотительных склянках окрасится в интенсивно желтый цвет, закрывают зажим (стоит после холодильника), отсоединяют эти склянки, а обратный холодильник через трубку соединяют с пустой поглотительной склянкой. После окончания реакции (как определить ее конец?) нагревание прекращают, раствор фильтруют в фарфоровую чашку, упаривают в вытяжном шкафу до образования на поверхности толстой плёнки кристаллов и тотчас же при

ливают к нему из поглотительных склянок 55 мл азотной кислоты, насыщенной оксидами азота (зачем?). Толстой стеклянной палочкой размешивают содержимое чашки, раздавливая приставшую к стенкам кристаллическую корку. Раствор можно оставить в фарфоровой чашке или перенести в стакан, накрыть стеклом (чашкой Петри) и оставить кристаллизоваться при температуре 0°C и ниже. Если на другой день кристаллы не появились, то в раствор вносят затравку (маленький кристаллик готового нитрата железа) и оставляют еще на 3-4 часа на холоду. После этого маточный раствор сливают, кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера, промывают несколько раз небольшими количествами 20%-ной азотной кислоты (в общей сложности не более 8-10 мл), сушат между листами фильтровальной бумаги и быстро переносят в сухую заранее взвешенную пробирку с плотно закрывающейся пробкой. Пробирку заливают парафином. Вычисляют выход продукта в процентах от теоретически рассчитанного.

4.9. СУЛЬФАТ ЖЕЛЕЗА(II) ГЕПТАГИДРАТ

10 г порошка железа растворяют в стакане при слабом нагревании в рассчитанном количестве 25%-ного раствора серной кислоты, взятой с 10%-ным избытком. После окончания реакции в случае необходимости раствор быстро фильтруют. Если среда раствора близка к нейтральной, раствор подкисляют. Затем раствор переносят в фарфоровую чашку и для выпадения кристаллов из раствора либо помещают чашку над концентрированной серной кислотой в эксикатор, либо упаривают раствор на водяной бане в атмосфере инертного газа и охлаждают. При упаривании над чашкой с раствором укрепляют достаточно большую воронку, соединенную с аппаратом, в котором получается газ, например, диоксид углерода. Ускорить выпадение кристаллов из раствора можно путем введения в раствор безводного спирта. Выпавшие кристаллы быстро отделяют от маточного раствора, промывают небольшим количеством охлажденной воды, затем спирта и сушат между листами фильтровальной бумаги. Высушенное вещество взвешивают и переносят в сухую пробирку с пробкой. Вычисляют выход продукта в процентах от теоретически рассчитанного.

4.10. СУЛЬФАТ ЖЕЛЕЗА(II)-АММОНИЯ ГЕКСАГИДРАТ (СОЛЬ МОРА)

Соль Мора относится к двойным солям типа шенита $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Для ее получения смешивают горячие близкие к насыщению растворы сульфата аммония и сульфата железа(II), в каждом из которых содержится одинаковое количество соли (например, по 0,05 моль). Раствор сульфата железа(II) может быть приготовлен растворением готового гептагидрата сульфата железа(II). Если железный купорос сильно загрязнен солями железа(III) бурого цвета, то раствор сульфата железа(II) можно получить растворением металлического железа в серной кислоте, как описано в работе 4.9, а перед упариванием в раствор добавляется необходимое количество сульфата аммония, растворенного в минимальном количестве воды. Можно поступить иначе: загрязненный железный купорос растворяют в воде, подкисляют серной кислотой и нагревают на водяной бане с порошком или кусочками железа для восстановления железа(III), проверяя полноту восстановления по реакции с роданид-ионами. Избыток железа отделяют фильтрованием в горячем состоянии.

Для выделения кристаллов двойной соли раствор сульфатов аммония и железа(II) упаривают в чашке на водяной бане до появления пленки кристаллов, затем охлаждают, отделяют кристаллы на воронке Бюхнера и осушают их между листами фильтровальной бумаги. Продукт взвешивают и хранят в плотно закрывающейся посуде. Вычисляют выход продукта в процентах от теоретического.

4.11. СУЛЬФАТ КОБАЛЬТА(II) ГЕПТАГИДРАТ

В стакан или колбу с отмеренным объемом 20%-ного раствора серной кислоты, взятой с 1-2%-ным избытком, вносят небольшими порциями при постоянном перемешивании 20 г карбоната кобальта. После окончания реакции в случае необходимости раствор фильтруют, а затем упаривают на водяной бане до появления на поверхности раствора тонкой пленки кристаллов. Среда упариваемого раствора должна быть слабо кислой. Раствор охлаждают и оставляют на кристаллизацию. Выпавшие кристаллы отделяют от маточного раствора, промывают небольшими порциями охлажденной воды и сушат при 40-50°C. Высушенное вещество взвешивают и переносят в сухую пробирку с проб-

кой. Вычисляют выход продукта в процентах относительно теоретически рассчитанного.

4.12. СУЛЬФАТ КОБАЛЬТА(II)- АММОНИЯ ГЕКСАГИДРАТ

Двойная соль $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ относится к солям типа шенита. Для ее получения смешивают горячие, близкие к насыщению растворы сульфата кобальта(II) и сульфата аммония, в каждом из которых содержится одинаковое количество соли (например, по 0,05 моль). Раствор сульфата кобальта(II) может быть приготовлен либо из готовой соли, либо растворением соответствующего количества карбоната кобальта(II) в растворе серной кислоты, как описано в работе 4.11. Для выделения кристаллов двойной соли раствор сульфатов аммония и кобальта(II) упаривают в чашке на водяной бане до появления пленки кристаллов, затем охлаждают, кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера, осушают между листами фильтровальной бумаги и взвешивают. Хранят кристаллы в плотно закрывающейся посуде.

4.13. СУЛЬФАТ КОБАЛЬТА(II) - КАЛИЯ ГЕКСАГИДРАТ

Синтез выполняется аналогично предыдущему (4.12), только вместо сульфата аммония берется сульфат калия.

4.14. ТИОСУЛЬФАТ НАТРИЯ ПЕНТАГИДРАТ

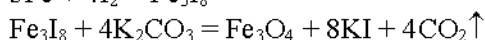
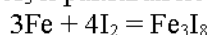
В трехгорлую колбу вносят вычисленное количество 15%-ного раствора гидроксида натрия в расчете на 10-15 г продукта. В этот раствор пропускают ток сероводорода и сернистого газа, регулируя их подачу в соответствии с необходимыми объемными отношениями. Если после начала взаимодействия в реакционной колбе образуется осадок, содержимое колбы осторожно перемешивают. Примерно через 20 мин после начала реакции прекращают подачу сероводорода, продолжая пропускать сернистый газ до нейтральной реакции среды. Затем раствор отфильтровывают в фарфоровую чашку, упаривают на водяной бане до появления на поверхности раствора тонкой кристаллической пленки и охлаждают. Выпавшие кристаллы отделяют на воронке Бюхнера и высушивают между листами фильтровальной бумаги. Полученный продукт взвешивают и переносят в сухую пробирку с пробкой. Вычисляют

выход продукта в процентах от теоретически рассчитанного.

4.15. ИОДИД КАЛИЯ (ПЕРВЫЙ СПОСОБ)

Существует ряд способов получения иодида калия. В основных из них в качестве исходного компонента используется йод, что имеет определенные ограничения, поскольку расходовать чистый йод для синтеза солей не всегда оправдано.

Иодид калия можно получить из водных растворов при взаимодействии I_2 с железом с образованием Fe_3I_8 - смешанной соли: $FeI_2 \cdot 2FeI_3$ и разлагая последнюю раствором углекислого калия



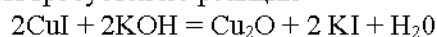
Для синтеза лучше брать железные опилки. Железные стружки же предварительно выдерживают 5-10 минут в 10%-ном растворе серной кислоты для удаления ржавчины с поверхности, а затем промывают водой.

В колбу вносят йод, железо и воду. Вещества берут в отношении масс 1:1:20. Для получения достаточного для исследования количества иодида калия рекомендуется брать не менее 10 г йода. Избыток железа необходим для полного связывания йода, поскольку железо медленно реагирует с ним. Реакционную смесь нагревают на водяной бане в колбе с обратным холодильником примерно при температуре 60°C до полного растворения и связывания йода. Желательно реакционную смесь перемешивать, что можно делать используя только механическую мешалку. Реакция заканчивается, когда раствор в реакционной колбе обесцветится. После окончания реакции раствор осторожно сливают с непрореагировавшего железа в стакан, нагревают до кипения. В кипящий раствор при перемешивании небольшими порциями вливают 10%-ный раствор карбоната калия, взятого в мольном отношении к исходной массе йода 1:1. Полученную густую смесь продолжают некоторое время кипятить. По мере осаждения Fe_3O_4 смесь становится жидкой. Осадку дают время отстояться. Раствор проверяют на полноту осаждения из него Fe (II) и Fe(III). Если полнота осаждения этих ионов не достигнута, к кипящему раствору добавляют еще немного раствора карбоната калия и нагревают. Следят, чтобы при нагревании объем раствора оставался примерно постоянным. После полного осаждения ионов железа раствор отфильтровывают, осадок на фильтре промывают 2-

3 раза горячей водой. Промывные воды соединяют с фильтратом. Фильтрат нагревают до сильного кипения, снова фильтруют. В случае окрашивания раствора в него вносят примерно 1 г активированного угля и смесь нагревают в течение 10 минут до температуры 80°C. Фильтрат упаривают на водяной бане до появления на поверхности его тонкой пленки кристаллов и медленно кристаллизуют (сначала в теплом месте, затем на холоду при 0°C). Выделившиеся кристаллы отделяют от маточного раствора на воронке Бюхнера и промывают малым количеством ледяной воды. Промывные воды соединяют с маточным раствором и упаривают для получения дополнительного количества кристаллов. Полученный иодид калия взвешивают и переносят в заранее взвешенную сухую затемненную пробирку с пробкой. Вычисляют выход продукта в процентах от теоретически рассчитанного.

4.16. ИОДИД КАЛИЯ (ВТОРОЙ СПОСОБ)

Иодид калия можно легко получить, регенерируя осадок иодида меди(I), накапливающийся при иодометрическом определении меди. 200-300 г йодида меди(I) помещают в фарфоровый стакан или чашку емкостью 1-1,5 литра и обрабатывают при нагревании и перемешивании 20%-ным раствором гидроксида калия, взяв его на 5-7% меньше, чем требуется по реакции



После того как выпадет красно-бурый осадок оксида меди(I), реакционную смесь кипятят 10 минут. Следят, чтобы реакция раствора была слабощелочной (на фильтровальную бумагу наносят каплю 1%-ного раствора тимолфталеина и каплю испытуемой жидкости, на обратной стороне бумаги должно появиться синее пятно, в противном случае в смесь добавляют немного раствора KOH).

Осадок отфильтровывают. Фильтрат упаривают до объема 300 мл и при 60-70°C добавляют растертый йод до слабо-коричневой окраски раствора; не прекращая нагревания, раствор насыщают (в вытяжном шкафу) сероводородом и дают отстояться. На следующий день осадок серы и сульфида меди(II) отфильтровывают, промывают водой, фильтрат нагревают до исчезновения запаха сероводорода. Затем раствор кипятят 10-15 минут (до обесцвечивания) с 1-2 г активированного угля и фильтруют. Фильтрат упаривают на водяной бане, добавляют очень немного йода до появления буровой окраски, которую обесцвечива

ют 2-3 каплями 0,1 н раствора тиосульфата натрия. Наконец, раствор упаривают до образования густой кристаллической пленки и оставляют на несколько дней, после чего выпавшие кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера, промывают небольшим количеством ледяной воды. Из маточного раствора можно получить еще значительное количество йодида калия. Весь йодид калия взвешивают и переносят в сухую затемненную пробирку с пробкой. Вычисляют выход продукта в процентах от теоретически рассчитанного.

4.17. ИОДИД АММОНИЯ (ПЕРВЫЙ СПОСОБ)

Йодид аммония, как и йодид калия, можно синтезировать, получив вначале промежуточное соединение Fe_3I_8 . Расчеты и методика получения Fe_3I_8 те же, что и при синтезе йодида калия по первому способу.

После окончания реакции взаимодействия железа с йодом раствор осторожно сливают с избытка железа в стакан, нагревают в вытяжном шкафу до 40-50°C и при перемешивании небольшими порциями добавляют измельченный карбонат аммония, взятый в молярном отношении к исходному количеству йода 1:1. Разложение йодида железа под действием карбоната аммония можно выразить уравнением

$$\text{Fe}_3\text{I}_8 + 4(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + 4\text{H}_2\text{O} = 8\text{NH}_4\text{I} + 2\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{Fe}(\text{OH})_2 + 4\text{CO}_2$$

Осадку дают возможность отстояться и проверяют раствор на полноту осаждения из него ионов (II) и (III). Реакция считается законченной, когда при добавлении к отфильтрованной пробе жидкости водного аммиака не выпадает осадок. В противном случае добавляют еще немного карбоната аммония. После отстаивания раствор осторожно фильтруют, осадок на фильтре промывают 2-3 раза водой, промывные воды соединяют с фильтратом. К фильтру добавляют несколько капель концентрированного раствора аммиака до явно ощутимого запаха, фильтрат упаривают в фарфоровой чашке на водяной бане при температуре не выше 80°C, перемешивая палочкой и добавляя изредка немного аммиака, чтобы раствор все время имел запах аммиака. При несоблюдении такого условия раствор желтеет. Для удаления окраски в раствор добавляют около 1 г активированного угля, смесь нагревают в течение 10 минут не выше 80°C. Раствор вновь фильтруют, упаривают до появления пленки на поверхности. Прозрачный и бесцветный раствор охлаждают. Выпавшие кристаллы отделяют от маточного раствора на воронке Бюхнера, промывают на фильтре 5-8 мл этилового спирта. Препарат

переносят в эксикатор, защищенный от света и сушат над твердой щелочью при комнатной температуре до появления кристаллов. Высушенное вещество быстро взвешивают и переносят в сухую зачерненную пробирку с пробкой. Из маточного раствора можно при упаривании выделить дополнительное количество менее чистого препарата. Рассчитать выход вещества в процентах.

4.18. ИОДИД АММОНИЯ (ВТОРОЙ СПОСОБ)

Собирают несложный прибор. Две капельные воронки, укрепленные вертикально в двух штативах, опускаются параллельно друг другу в стакан. Стакан ставится на магнитную мешалку. В стакан помещают 10 г измельченного йода и в пять раз большее по массе количество воды. К смеси одновременно из двух капельных воронок добавляют при постоянном перемешивании 20%-ный раствор аммиака и 30%-ный раствор пероксида водорода. Аммиак берут в молярном отношении к йоду 5:1. Раствор пероксида водорода добавляют до полного исчезновения окраски не восстанавливающейся при стоянии раствора в течение 10-15 мин. Чем обусловлена окраска раствора? Раствор упаривают на водяной бане до 1/4 первоначального объема. Образующиеся при упаривании на стенках чашки кристаллы иодида аммония не должны перегреваться. Раствор охлаждают. Выпавшие кристаллы отделяют от маточного раствора, промывают на фильтре 2-3 раза диэтиловым эфиром и сушат в вакуум-эксикаторе. Кристаллы взвешивают и переносят в чистую сухую зачерненную пробирку с пробкой. Вычисляют выход продукта в процентах от теоретически рассчитанного. Исследуют свойства полученного вещества.

4.19. ГИДРОКСИД АЛЮМИНИЯ

Какую опасность представляют твердые щелочи и растворы щелочей при работе с ними? Каковы меры предосторожности при работе со щелочами и растворами щелочей? Какие меры предосторожности необходимо соблюдать при работе с газами?

Методика синтеза. В 30%-ный раствор гидроксида натрия, взятого с 10%-ным избытком относительно рассчитанного количества, небольшими порциями (почему?) вносят стружки алюминия. После окончания реакции (как определить ее конец?) раствор в случае необходимости

фильтруют. Фильтрат переносят в стакан и разбавляют водой примерно в 10 раз. На дно стакана помещают изогнутую спиралью стеклянную трубку с отверстиями на верхней части (барбатер) и пропускают через него в течение ~1 часа предварительно очищенный углекислый газ. При отсутствии барбатера углекислый газ пропускают через раствор, помещенный в склянку Дрекселя. Как получают углекислый газ? От каких примесей и с помощью каких веществ его очищают? Что выпадает в осадок при пропускании углекислого газа через полученный раствор? Образовавшуюся суспензию осторожно при перемешивании (почему требуется перемешивание?) кипятят 5-10 мин, а затем добавляют

к ней примерно равный объем воды. Осадок отфильтровывают, промывают на фильтре горячей водой, сушат при 100-105°C, взвешивают и переносят в сухую чистую пробирку с заранее подобранной пробкой.

Вычислить выход продукта от теоретически рассчитанного.

Исследование свойств полученного вещества. Испытать отношение полученного вещества к действию кислот (серной, соляной, азотной), разбавленных и концентрированных растворов гидроксида натрия (калия) и аммиака. Отметить наблюдаемые эффекты и объяснить их. Написать уравнения реакций.

На основании проведенного исследования сделать вывод о кислотно-основных свойствах гидроксида алюминия. Чем объясняется переменное содержание воды в гидроксида алюминия? Почему при "старении" гидроксида алюминия содержание воды в нем уменьшается? Возможно ли образование гидроксида алюминия постоянного состава? Как по мере "старения" гидроксида алюминия изменяется его реакционная способность?

4.20. ТРИИОДИД КАЛИЯ

Методика проведения: в насыщенный раствор иодида калия при 20-25°C добавляют при взбалтывании до насыщения иод. Затем смесь охлаждают до 0°C. Выпавшие темно-бурые призматические кристаллы отсасывают через пористый стеклянный фильтр, сушат между листами фильтровальной бумаги и тут же пересыпают в склянку с притертой пробкой. Если при охлаждении кристаллы не выпадают, то раствор помещают в эксикатор над серной кислотой.

Трииодид гигроскопичен, плавится при 38°C, а при 225°C разлагается на иод и иодид калия.

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Контрольные вопросы по общим принципам синтеза неорганических веществ	3
2. Вопросы по технике безопасности при синтезах неорганических веществ	4
3. Синтез при взаимодействии водного раствора с газом	6
3.1. Иодид меди(I)	6
3.2. Висмутат натрия	7
3.3. Бромат калия	7
3.4. Тетраиодогидрагират(II) меди(I)	8
3.5. Хлорид гексаамминкобальта(III)	9
3.6. Гексанитрокобальтат(III) натрия	10
4. Синтез при взаимодействии водного раствора с твердым веществом	10
4.1. Хлороводородная кислота	10
4.2. Нитрат свинца	11
4.3. Нитрат меди(II) тригидрат	11
4.4. Хлорид меди(II) дигидрат	12
4.5. Хлорид марганца(II) тетрагидрат	13
4.6. Сульфат меди(II) пентагидрат	14
4.7. Сульфат цинка гептагидрат	15
4.8. Нитрат железа(III) нонагидрат	16
4.9.- Сульфат железа(II) гептагидрат	17
4.10. Сульфат железа(II) – аммония гексагидрат	18
4.11. Сульфат кобальта(II) гептагидрат	18
4.12. Сульфат кобальта(II) - аммония гексагидрат	19
4.13. Сульфат кобальта(II) - калия гексагидрат	19
4.14. Тиосульфат натрия пентагидрат	19
4.15. Иодид калия (первый способ)	20
4.16. Иодид калия (второй способ)	21
4.17. Иодид аммония (первый способ)	22
4.18. Иодид аммония (второй способ)	23
4.19. Гидроксид алюминия	23
4.20. Трийодид калия	24